

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/058182 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/04, 4/66 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 妙子 (OTA, Taeko) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 藤本 洋行 (FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 大下 竜司 (OHSHITA, Ryuji) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 神野 丸男 (KAMINO, Maruo) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00265
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-10448 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary battery comprising an anode, a cathode and a nonaqueous electrolyte, the anode or the cathode being an electrode having on a current collector an active substance thin film occluding/releasing lithium, the active substance thin film being separated into columnar portions by a slit formed in the thickness direction thereof, the bottoms of the columnar portions acting as electrodes in close contact with the collector, characterized in that the nonaqueous electrolyte contains a mixed solvent consisting of at least two kinds of solvents, and mixed solvent comprises at least ethylene carbonate and/or vinylene carbonate as components.

(57) 要約:

正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着している電極であるリチウム二次電池において、非水電解質が 2 種以上の溶媒からなる混合溶媒を含み、該混合溶媒の構成成分として、少なくともエチレンカーボネート及び／またはビニレンカーボネートが含まれることを特徴としている。



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウム二次電池

5 技術分野

本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、特にリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極を用いたリチウム二次電池における非水電解質の改良に関するものである。

10 背景技術

近年、リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。リチウム二次電池は、用いられる電極活物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。

本出願人は、非晶質シリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜などのリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極が、高い充放電容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示すことを見出した。このような電極においては、活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着した構造を有している。このような構造を有する電極では、柱状部分の周囲に隙間が形成されており、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力が緩和され、活物質薄膜が集電体から剥離するような応力を抑制することができるため、優れた充放電サイクル特性が得られる。

しかしながら、このような電極を用いたリチウム二次電池において非水電解質と充放電サイクル特性との関係については十分に検討されていない。

発明の開示

本発明の目的は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極を用いたリチウム二次電池において、充放電サイクル特性がさらに改善されたリチウム二次電池を提供することにある。

- 5 本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着している電極であり、非水電解質が2種以上の溶媒からなる混合溶媒を含
10 み、該混合溶媒の構成成分として、少なくともエチレンカーボネートが含まれることを特徴としている。

- 本発明においては、混合溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であることが好ましく、環状カーボネートとしてエチレンカーボネートが含まれることが好ましい。エチレンカーボネートが
15 環状カーボネートとして含まれ、かつ鎖状カーボネートが含まれることにより、充放電サイクル特性がさらに向上する。

また、環状カーボネートとして、さらにビニレンカーボネートが含まれることが好ましい。ビニレンカーボネートが含まれることにより、さらに充放電サイクル特性を向上させることができる。

- 20 また、鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートが含まれることが好ましい。ジエチルカーボネートが含まれることにより、さらに充放電サイクル特性を向上させることができる。

混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートの体積比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）は、伝導率及び粘度の観点から、

- 25 1：9～8：2であることが好ましく、さらに好ましくは2：8～6：4である。

本発明におけるエチレンカーボネートの含有量は、混合溶媒全体に対して10～80体積%程度であることが好ましい。また、ビニレンカーボネートの添加量は、混合溶媒全体に対して0.1～80体積%程度であることが好ましい。また、ビニレンカーボネートの添加量は、ビニレンカーボネートを除く混合溶媒100重量部(100体積部)に対し0.5重量部(0.4体積部)以上であることがさらに好ましい。

本発明の他の局面に従うリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着している電極であり、非水電解質が2種以上の溶媒からなる混合溶媒を含み、該混合溶媒の構成成分として、少なくともビニレンカーボネートが含まれていることを特徴としている。

ビニレンカーボネートの含有量は、混合溶媒全体に対して0.1～80体積%であることが好ましい。また、ビニレンカーボネートの含有量は、ビニレンカーボネートを除く混合溶媒100重量部(100体積部)に対し、0.5重量部(0.4体積部)以上であることがさらに好ましい。

また、本局面においても、上記と同様に、混合溶媒は環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であることが好ましい。混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートの体積比は、上記と同様の比率であることが好ましい。

以下、上記他の局面も含めて、「本発明」として説明する。

本発明において上記エチレンカーボネート及びビニレンカーボネート以外に用いる溶媒としては、リチウム二次電池に使用される溶媒であれば特に限定されないが、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカ

一ボネートなどの環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられる。好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が用いられる。また、上記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒を用いてもよい。

非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものではなく、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。特に、 LiXF_y （式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である。）と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である。）またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である。）との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質が特に好ましく用いられる。

また、非水電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質を用

いてもよい。

本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

本発明における活物質薄膜は、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されている。このため、柱状部分の周囲には隙間が形成されており、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力が緩和され、活物質薄膜が集電体から剥離するような応力が発生するのを抑制することができる。従って、柱状部分の底部における集電体との密着状態を良好に保つことができる。

本発明によれば、非水電解質中のエチレンカーボネート及び／またはビニレンカーボネートにより、活物質薄膜の柱状部分に選択的に被膜が形成され、この被膜によって柱状構造が安定に保たれるため、充放電サイクル特性がさらに向上するものと思われる。

本発明では、薄膜の厚み方向において、少なくとも薄膜の厚みの1/2以上の部分が、切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。また、薄膜の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の谷部を端部とする切れ目が薄膜に形成されている場合には、柱状部分が薄膜表面の少なくとも1つの凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。この場合、複数の凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。

本発明において、薄膜に形成される切れ目は、初回以降の充放電で形成されてもよい。このような場合、例えば、充放電前において薄膜の表面に凹凸が形成されており、初回以降の充放電により薄膜表面の凹凸の谷部を端部とする切れ目が形成され、この切れ目によって薄膜が柱状に分離されていてもよい。

薄膜表面の凹凸は、下地層である集電体表面の凹凸に対応して形成されていてもよい。すなわち、表面に凹凸を有する集電体を用い、その上に薄膜を形成することにより、薄膜の表面に凹凸を付与することができる。

5 集電体の表面粗さ R_a は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

10 本発明において、集電体の表面粗さ R_a は、活物質薄膜の厚み t に対して $R_a \leq t$ の関係を有することが好ましい。また、集電体の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S は、 $100 R_a \geq S$ の関係を有することが好ましい。局部山頂の平均間隔 S は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定する
15 ことができる。

集電体表面の凹凸の凸部の形状は、特に限定されるものではないが、例えば錐体状であることが好ましい。

また、柱状部分の上方部は、充放電反応における電流の集中を避けるため、丸みを帯びた形状であることが好ましい。

20 本発明において、活物質からなる薄膜に形成される厚み方向の切れ目は、初回以降の充放電で形成されていてもよいし、充放電前に予め形成されていてもよい。このような切れ目を充放電前に薄膜に予め形成させる方法としては、電池を組み立てる前に、電極の薄膜にリチウム等を吸蔵させた後放出させるなどの方法により、薄膜の体積を膨張させた後収縮させて形成させることができる。もちろん、正極にリチウムを含有し
25 ない活物質を用いた場合などには、リチウムを吸蔵させた状態で組立て

てもよい。また、フォトリソグラフィーによりパターンニングしたレジスト膜などを用いて、柱状に薄膜を形成することにより、切れ目によって柱状に分離された薄膜としてもよい。

- 本発明における活物質薄膜は、例えば、リチウムと化合物もしくは固
- 5 溶体を形成する材料から形成することができる。このような材料として、周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ばれる少なくとも1 種の材料を挙げることができる。

- 本発明において、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律
- 10 表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素としては、炭素、アルミニウム、シリコン、リン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、水銀、タリウム、鉛、及びビスマスが挙げられる。また、周期律表 4 周期、5 周期及び6 周期の遷移金属元素は、具体的には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、
- 15 マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ランタノイド系元素、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀である。

- 20 上記元素の中でも、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも1 種であることが好ましく、さらに好ましくはシリコン及び／またはゲルマニウムである。

- 一般に、シリコンは、結晶性の違いにより、非晶質シリコン、微結晶
- 25 シリコン、多結晶シリコン、及び単結晶シリコンに大別される。本発明における「非結晶シリコン」は、多結晶シリコン及び単結晶シリコンを

除く、非晶質シリコン及び微結晶シリコンを意味する。非晶質シリコンは、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されないものである。微結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、

5 非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるものである。従って、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから実質的に構成される。多結晶シリコン及び単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されない。

- 10 本発明において、活物質薄膜として用いるシリコン薄膜としては、微結晶シリコン薄膜及び非晶質シリコン薄膜が好ましい。

また、本発明において用いる好ましい活物質薄膜としては、上記のシリコン薄膜以外に、ゲルマニウム薄膜及びシリコンゲルマニウム合金薄膜が挙げられる。ゲルマニウム薄膜としては、微結晶ゲルマニウム薄膜

15 及び非晶質ゲルマニウム薄膜が好ましく用いられる。シリコンゲルマニウム合金薄膜としては、微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜及び非晶質シリコンゲルマニウム薄膜が好ましく用いられる。ゲルマニウム薄膜及びシリコンゲルマニウム合金薄膜の微結晶及び非晶質は、上記のシリコン薄膜と同様にして定めることができる。シリコンとゲルマニウムは

20 均一に固溶し、いずれも本発明において良好な結果が得られるので、これらの合金であるシリコンゲルマニウム合金についても良好な結果が得られるものと考えられる。

- 本発明において、活物質薄膜を集電体上に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、
- 25 溶射法、またはめっき法などが挙げられる。これらの薄膜形成方法の中でも、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法が特に好ましく用いら

れる。

本発明において用いる集電体は、その上に活物質薄膜を良好な密着性で形成できるものであれば特に限定されるものではない。集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、

5 及びタンタルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

集電体は、厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。集電体は、リチウムと合金化しない材料から形成されることが好ましく、特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。集電体は銅箔であることが好ましく、その表面が粗面化された銅箔であることが好ましい。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。電解銅箔の片面または、
10 両面には、粗面化処理や表面処理がなされていてもよい。

15 また、圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させ、表面を粗面化した銅箔であつてもよい。

また、集電体の上に中間層を形成し、この中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。この場合、中間層としては、活物質薄膜中に拡散し易い成分を含むものが好ましく、例えば銅層が好ましい。例えば、表面が
20 粗面化されたニッケル箔（電解ニッケル箔など）の上に、銅層を形成した集電体を用いてもよい。また、ニッケル箔の上に電解法により、銅を析出させ、これによって粗面化したニッケル箔を用いてもよい。

本発明において活物質薄膜に形成される切れ目は、予め活物質薄膜中に厚み方向に延びるように形成された低密度領域に沿って形成されたものであつてもよい。このような低密度領域は、例えば、集電体表面の凹
25 凸の谷部から上方に向かって延びるように形成されている。

本発明においては、活物質薄膜に集電体の成分が拡散していることが好ましい。このような集電体成分の薄膜内への拡散により、集電体と活物質薄膜の密着性を高めることができる。また、集電体成分として、リチウムと合金化しない銅などの元素が拡散している場合、拡散領域においてリチウムとの合金化が抑制されるため、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮を抑制することができ、活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。

また、薄膜内に拡散した集電体成分の濃度は、集電体近傍で高く、薄膜表面に近づくにつれて減少していることが好ましい。このような集電体成分の濃度勾配を有することにより、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮の抑制が、集電体近傍においてより強く働くため、活物質薄膜の剥離を生じさせる応力が集電体近傍で発生するのを抑制することができ易くなる。また、薄膜表面に近づくにつれて集電体成分の濃度が減少することにより、高い充放電容量を維持することができる。

また、拡散した集電体成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。薄膜成分と集電体成分が薄膜中において、金属間化合物ではなく、固溶体を形成することにより、薄膜と集電体との密着状態がより良好となり、より高い充放電容量を得ることができる。

本発明における活物質薄膜には、不純物がドーピングされていてもよい。このような不純物としては、例えば、リン、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ホウ素、ガリウム、インジウム、酸素、窒素等の周期律表 III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族の元素を挙げることができる。

また、本発明における活物質薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、不純物濃度等

が異なってもよい。また、薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、不純物濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることができる。

本発明における活物質薄膜は、リチウムと合金を形成することにより
5 リチウムを吸蔵する活物質薄膜であることが好ましい。

また、本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成
10 した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

また、本発明の活物質薄膜の厚みは特に限定されるものではないが、例えば $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることができる。また、高い充放電容量
15 を得るためには、厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

本発明においては、上述のように、集電体と、薄膜との密着性を向上させるため、集電体と、薄膜との間に中間層を設けてもよい。このような中間層の材料としては、集電体材料及び活物質材料との間で合金、より好ましくは固溶体を形成するような物質が好ましく用いられる。

20

図面の簡単な説明

図1は、100サイクル後の本発明の実施例の電池から回収した負極の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率2000倍）である。

図2は、1000サイクル後の本発明の実施例の電池から回収した負極
25 の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率2000倍）である。

図3は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平

面図である。

図4は、図3に示すリチウム二次電池における電極の組合せ構造を示す断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

〔負極の作製〕

- 10 集電体として電解銅箔（厚み $18\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a=0.188\mu\text{m}$ ）を用い、この電解銅箔の上にRFスパッタリング法によりシリコン薄膜を形成した。スパッタリングの条件は、スパッタガス（Ar）流量： 100 sccm 、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力： 0.133 Pa （ $1.0\times 10^{-3}\text{ Torr}$ ）、高周波電力： 200 W の条件とし
- 15 た。シリコン薄膜は、その厚みが約 $5\mu\text{m}$ となるまで堆積させた。得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 520 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。
- 20 この非晶質シリコン薄膜を形成した電解銅箔を $2.5\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$ の大きさに切り出し、 100°C 2時間真空下で乾燥して、負極とした。

〔正極の作製〕

- 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重
- 25 量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練しスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔

からなる集電体の片面にドクターブレード法により塗布した。これを100℃2時間真空下に乾燥した後、2.0cm×2.0cmの大きさに切り出し、正極とした。

〔電解液Aの作製〕

- 5 プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル/リットル溶解して電解液Aを作製した。

〔電解液Bの作製〕

- 10 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル/リットル溶解して電解液Bを作製した。

〔電解液Cの作製〕

- 15 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液100重量部(100体積部)に、ビニレンカーボネートを0.5重量部(0.4体積部)添加して電解液Cを作製した。

〔電解液Dの作製〕

- 20 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液100重量部(100体積部)に、ビニレンカーボネートを2重量部(1.7体積部)添加して電解液Dを作製した。

〔電解液Eの作製〕

- 25 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液100重量部(100体積部)に、ビニレンカーボネートを3重量部(2.6体積部)添加して電解液Eを作製した。

〔電解液Fの作製〕

- エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解した電解液 100 重量部（100 体積部）に、ビニレンカーボネートを 5 重量部（4. 4 体積部）添加して電解液 F を作製した。

〔電解液Gの作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0. 9 モル／リットル、 LiPF_6 を 0. 1 モル／リットル溶解して電解液 G を作製した。

10 〔電解液Hの作製〕

エチレンカーボネートとビニレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 2. 5 : 0. 5 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液 H を作製した。

〔電解液Iの作製〕

- 15 エチレンカーボネートとビニレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 2 : 1 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液 I を作製した。

〔電解液Jの作製〕

- 20 エチレンカーボネートとビニレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 2 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液 J を作製した。

〔電解液Kの作製〕

- 25 ビニレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液 K を作製した。

〔電解液Lの作製〕

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液 L を作製した。

〔電池の作製〕

- 5 アルゴンガス雰囲気下のグローボックス中にて、上記正極と上記負極とをポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製ラミネート材からなる外装体に挿入した。これに、上記電解液 A～L を 50 μl 注入し、リチウム二次電池を作製した。電池の設計容量は 14 mAh である。
- 10 図 3 は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図 3 に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 2 を介して、正極 1 と負極 3 とが組合わされて外装体 4 内に挿入されている。外装体 4 に挿入した後に、電解液を注入し、外装体 4 の封止部 4 a を封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。
- 15 図 4 は、電池内部における電池の組合せ状態を示すための断面図である。図 4 に示すように、セパレータ 2 を介して正極 1 と負極 3 が対向するように組み合わされている。正極 1 においてはアルミニウムからなる正極集電体 1 b の上に、正極活物質層 1 a が設けられており、この正極活物質層 1 a がセパレータ 2 と接している。また、負極 3 においては、
- 20 銅からなる負極集電体 3 b の上に、負極活物質層 3 a が設けられおり、この負極活物質層 3 a がセパレータ 2 に接している。

- 図 4 に示すように、正極集電体 1 b には、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ 1 c が取り付けられている。また、負極集電体 3 b にも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ 3 c が取
- 25 り付けられている。

〔充放電サイクル特性の測定〕

上記の電解液A～Lを用いた各電池について、充放電サイクル特性を評価した。充電は14mAの定電流で4.20Vまで行い、サイクル4、20Vの定電圧充電を0.7mAまで行った。放電は14mAの定電流で2.75Vまでとし、これを1サイクルとした。100サイクル後の容量維持率を以下の計算式より求めた。結果を表1に示す。なお、測定は25℃で行った。

容量維持率 (%) = (100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

また、表1における記号は以下の通りである。

- 10 PC : プロピレンカーボネート
EC : エチレンカーボネート
DEC : ジエチルカーボネート
VC : ビニレンカーボネート
EMC : エチルメチルカーボネート
- 15 M : モル / リットル

表 1

電 解 液 種		1 サイクル目 放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
A	1.0M LiPF_6 PC/DEC(3/7)	12.7	1.5	11.7
B	1.0M LiPF_6 EC/DEC(3/7)	13.0	3.2	24.9
C	1.0M LiPF_6 EC/DEC(3/7)+0.5 重量部 VC	12.7	9.7	76.6
D	1.0M LiPF_6 EC/DEC(3/7)+2 重量部 VC	13.7	10.5	76.7
E	1.0M LiPF_6 EC/DEC(3/7)+3 重量部 VC	13.3	10.5	78.9
F	1.0M LiPF_6 EC/DEC(3/7)+5 重量部 VC	13.4	10.8	80.9
G	0.9M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ +0.1M LiPF_6 EC/DEC(3/7)	11.3	5.6	49.6
H	1.0M LiPF_6 EC/VC/DEC(2.5/0.5/7)	13.5	10.6	78.3
I	1.0M LiPF_6 EC/VC/DEC(2/1/7)	13.0	10.7	82.6
J	1.0M LiPF_6 EC/VC/DEC(1/2/7)	13.2	11.3	85.8
K	1.0M LiPF_6 VC/DEC(3/7)	12.8	10.8	84.1
L	1.0M LiPF_6 EC/EMC(3/7)	13.7	2.7	19.3

表 1 に示す結果から明らかなように、混合溶媒の構成成分としてプロピレンカーボネートを用いた場合よりも、エチレンカーボネートを用いた方が、充放電サイクル特性が良好になることがわかる。また、ビニレンカーボネートを添加することにより、充放電サイクル特性が飛躍的に向上することがわかる。また、溶質として、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 の混合溶質を用いることにより、さらに充放電サイクル特性が向上することがわかる。

また、電解液 B と電解液 L との比較から明らかなように、鎖状カーボネートとしては、エチルメチルカーボネートよりもジエチルカーボネートを用いた方が好ましいことがわかる。

図 1 は、100 サイクル後の電解液 D を用いた電池から取り出した負極の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。また、図 2 は、100 サイクル後の電解液 B を用いた電池から取り出した負極の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。図 1 及び図 2

ともに、倍率は2000倍である。

図1から明らかなように、電解液Dを用いた電池の負極では、シリコン薄膜の柱状構造が維持されていることがわかる。また、図2から明らかなように、電解液Bを用いた電池の負極では、シリコン薄膜の柱状構造が部分的に崩壊しており、充放電サイクルを繰り返すことにより活物質薄膜の剥離が部分的に生じていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、リチウム二次電池の充放電サイクル特性をさらに向
10 上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極で
5 あり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着している電極であるリチウム二次電池において、

前記非水電解質が2種以上の溶媒からなる混合溶媒を含み、該混合溶媒の構成成分として、少なくともエチレンカーボネートが含まれること
10 を特徴とするリチウム二次電池。

2. 前記混合溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であり、環状カーボネートとしてエチレンカーボネートが含まれることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 前記環状カーボネートとしてさらにビニレンカーボネートが含まれることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。
15

4. 前記鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートが含まれることを特徴とする請求項2または3に記載のリチウム二次電池。

5. 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けた電極で
20 あり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着している電極であるリチウム二次電池において、

前記非水電解質が2種以上の溶媒からなる混合溶媒を含み、該混合溶媒の構成成分として、少なくともビニレンカーボネートが含まれること
25 を特徴とするリチウム二次電池。

6. 前記混合溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む

む混合溶媒であり、環状カーボネートとしてビニレンカーボネートが含まれることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

7. 前記鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートが含まれることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池。

- 5 8. 前記非水電解質中の溶質が、 LiXF_y (式中、X は P、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、または In であり、X が P、As または Sb のとき y は 6 であり、X が B、Bi、Al、Ga、または In のとき y は 4 である。) と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (式中、m 及び n はそれぞれ独立して 1～4 の整数である。) またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (式中、p、q 及び r はそれぞれ独立して 1～4 の整数である。) との混合溶質であることを特徴とする請求項 10 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

- 15 9. 前記活物質薄膜が、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

10. 前記活物質薄膜が非晶質薄膜または微結晶薄膜であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

- 20 11. 前記活物質薄膜が、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

12. 前記集電体が、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

13. 前記集電体の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特

徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

1 4. 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

1 5. 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項 1 4 に記載
5 のリチウム二次電池。

1 6. 前記活物質薄膜の前記切れ目が、前記薄膜中の厚み方向に延びる低密度領域に沿って形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

1 7. 前記活物質薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴
10 とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

1 8. 拡散した前記集電体の成分が前記活物質薄膜中において前記活物質薄膜の成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることを特徴とする請求項 1 7 に記載のリチウム二次電池。

图 1



图 2

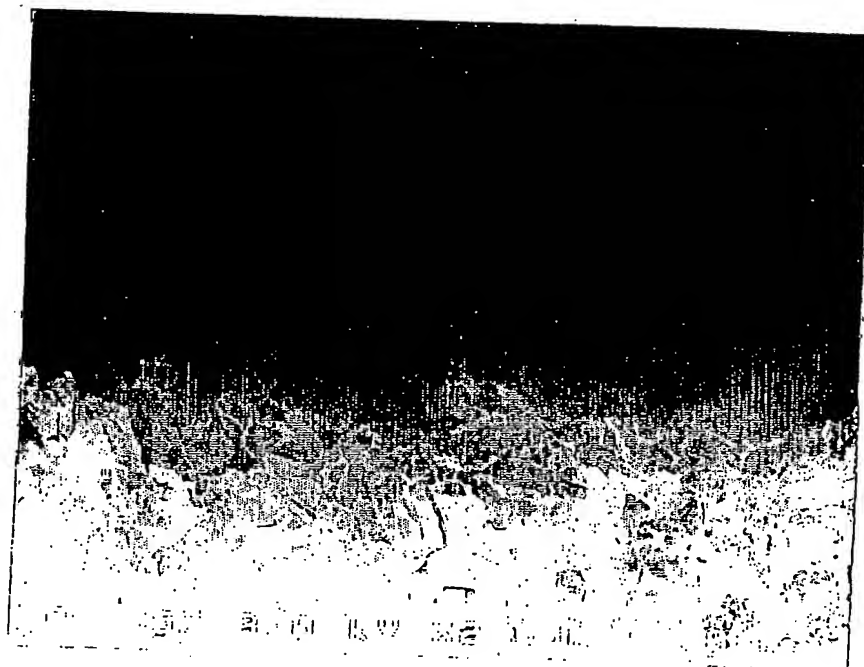


図 3

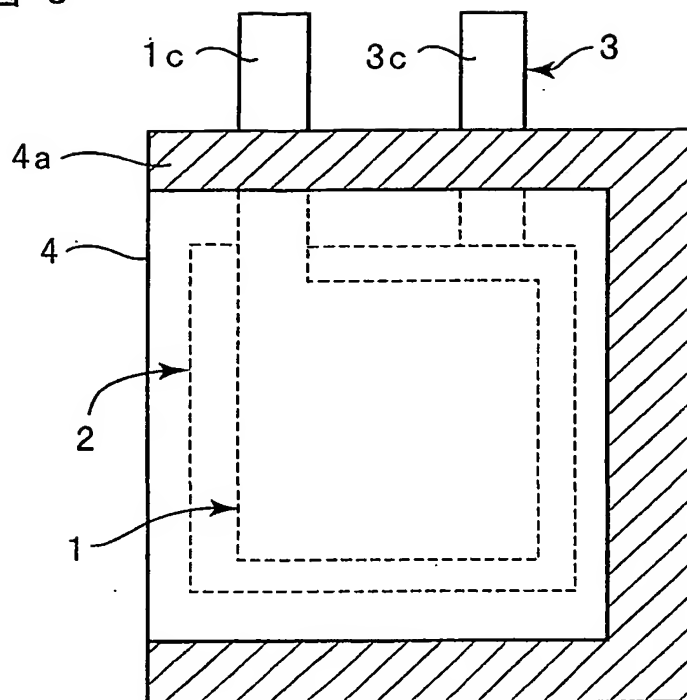
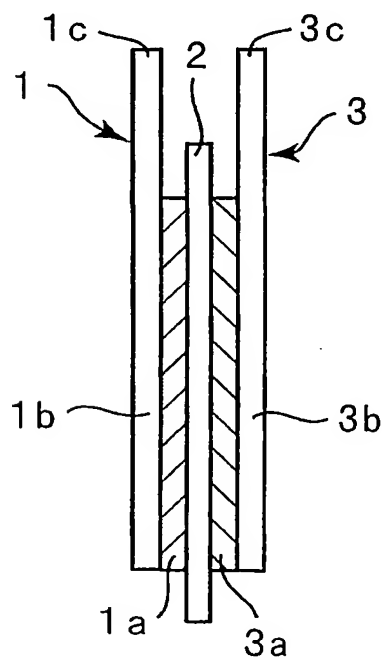


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/04, 4/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/04, 4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 2002-75350, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02),	1, 2, 4, 9-18
P, Y	Claims 1 to 10; Par. Nos. [0042], [0050] (Family: none)	3, 5-8
P, X	JP, 2001-266951, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 September, 2001 (28.09.01),	1, 2, 4, 9-15
P, Y	Claims 1, 6, 7, 8, 10; Par. Nos. [0036], [0044] (Family: none)	3, 5-8 16-18
Y	US, 5494762, A (Nippondenso Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claim 3; column 3, lines 30 to 32; Fig. 8 & JP 06-187994 A Claim 2; Par. No. [0011]	1-18
P, Y	JP, 2001-291514, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), Claim 1; Par. Nos. [0010] to [0012], [0022], [0059], [0060], [0069] (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
25 March, 2002 (25.03.02)

 Date of mailing of the international search report
02 April, 2002 (02.04.02)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2000-311706, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claim 1 (Family: none)	1-18
Y	JP, 08-335465, A (Sony Corp.), 17 December, 1996 (17.12.96), Claim 1 (Family: none)	8
Y	JP, 2000-294251, A (Hitachi Cable, Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Claim 1 (Family: none)	12-14
A	JP, 06-314565, A (Yuasa Corp.), 08 November, 1994 (08.11.94), Claims 1, 2; Fig. 2 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/04, 4/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/04, 4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2002-75350 A (三洋電機株式会社), 2002. 03. 15 請求項1~10, 【0042】, 【0050】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 9~18
P, Y		3, 5~8
P, X	JP 2001-266951 A (三洋電機株式会社), 2001. 09. 28 請求項1, 6, 7, 8, 10, 【0036】, 【0044】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 9~15
P, Y		3, 5~8,
P, Y		16~18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 02

国際調査報告の発送日

02.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5494762 A (Nippondenso Co., Ltd.) , 1996. 02. 27 請求項3, 第3欄第30行~32行, Fig8, & JP 06-187994 A , 請求項2, 【0011】	1~18
P, Y	JP 2001-291514 A (住友金属工業株式会社) , 2001. 10. 19, 請求項1, 【0010】 ~ 【0012】 , 【0022】 , 【0059】 , 【0060】 , 【0069】 , (ファミリーなし)	1~18
Y	JP 2000-311706 A (新神戸電機株式会社) , 2000. 11. 07, 請求項1, (ファミリーなし)	1~18
Y	JP 08-335465 A (ソニー株式会社) , 1996. 12. 17 請求項1, (ファミリーなし)	8
Y	JP 2000-294251 A (日立電線株式会社) ; 2000. 10. 20 請求項1, (ファミリーなし)	12~14
A	JP 06-314565 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1994. 11. 08, 請求項1, 2, 図2, (ファミリーなし)	1~18